

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002560

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-043333
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/002560

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 3 3 3 3
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 4 3 3 3 3

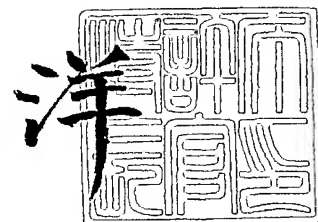
出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社
森 勇 介

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 0 6 8 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 2047550040
【提出日】 平成16年 2月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/205
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 北岡 康夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 峯本 尚
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 木戸口 勲
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 2 丁目 8 番 A 9 - 3 1 0 号
 【氏名】 佐々木 孝友
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 森 勇介
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 川村 史朗
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 598058298
 【氏名又は名称】 森 勇介
【代理人】
 【識別番号】 110000040
 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 【代表者】 池内 寛幸
 【電話番号】 06-6135-6051
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 139757
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0108331

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

原料ガスと原料液とを反応させて単結晶を成長させる化合物単結晶の製造方法であって、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する密閉性耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れて加圧雰囲気下で密閉し、この容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、少なくとも前記容器を揺動することにより前記原料液を攪拌しながら前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる方法。

【請求項 2】

前記加熱装置を揺動することにより前記容器も揺動させる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記揺動が、移動運動、直線的な反復運動、振り子状の反復運動、回転運動およびこれらの運動の組み合わせ運動からなる群から選択される少なくとも一つの運動である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記その他の原料が、フラックス原料を含む請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記単結晶製造装置が、さらに原料ガス供給装置を有し、前記その他の原料が入れられた前記容器に前記供給装置を接続して前記原料ガスを供給し、供給終了後、前記容器から前記供給装置を切り離し、その後、前記容器を揺動する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記容器を加熱して前記その他の原料を液状し、かつ前記容器内の圧力を調整した後、前記容器から前記供給装置を切り離す請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

単結晶の生成後の前記容器内の前記反応ガスの圧力が減少している請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記単結晶製造装置が、さらに原料ガス供給装置を有し、前記供給装置と前記容器とが、フレキシブルパイプによって接続され、前記供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動する請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記原料ガスが、窒素およびアンモニアの少なくとも一方を含有し、前記その他の原料が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの III 族元素を含み、前記原料液中で生成される単結晶が、III 族窒化物単結晶である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記フラックス原料が、アルカリ金属を含む請求項 4 から 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記フラックス原料が、さらに、アルカリ土類金属を含む請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記容器内に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$) で表される半導体層を有するテンプレートが、予め配置されている請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記容器内において、前記テンプレートの前記その他の原料液への浸漬が、加熱によって前記原料液を形成し、前記反応ガスを前記原料液に溶解した後に行われる請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記容器内に坩堝が設置され、前記テンプレートが、板状テンプレートであり、前記坩堝の底面に略垂直に立てた状態で設置されている請求項 12 または 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記原料液が、前記板状テンプレートに対して平行方向に移動するように前記容器を揺動する請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

化合物単結晶の成長終了後、前記容器から、少なくとも前記フラックス原料を取り出す請求項 4 から 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

前記フラックス原料が、アルカリ金属を含む請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

前記その他の原料液が、少なくともガリウムおよびナトリウムを含み、その加熱温度が、 100°C (373 K) 以上である請求項 16 または 17 記載の方法。

【請求項 19】

前記加熱温度が、 100°C (373 K) に代えて 300°C (573 K) 以上である請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

前記加熱温度が、 100°C (373 K) に代えて 500°C (773 K) 以上である請求項 18 記載の方法。

【請求項 21】

前記 III 族窒化物単結晶の成長レートが、 $30\text{ }\mu\text{m/時間}$ 以上である請求項 9 から 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】

前記 III 族窒化物単結晶の成長レートが、 $50\text{ }\mu\text{m/時間}$ 以上である請求項 9 から 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 23】

前記 III 族窒化物単結晶の成長レートが、 $100\text{ }\mu\text{m/時間}$ 以上であることを特徴とする請求項 9 から 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 24】

前記容器内の前記反応ガスの圧力が、 5 気圧 ($5 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以上 100 気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以下である請求項 1 から 23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

前記加熱装置内に、不活性ガスが充填されている請求項 1 から 24 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

前記その他の原料中にガリウムが含まれる場合において、消費される前記ガリウムの重量 $X\text{ (g)}$ および原子量 $a (=69.723)$ に対して、前記容器の内部体積を $V\text{ (リットル)}$ 、育成 (単結晶の生成) 時の雰囲気圧力を $P\text{ (Pa)}$ 、育成温度を $T\text{ (K)}$ 、前記その他の原料の秤量時の温度を $T1\text{ (K)}$ としたとき、下記式 (1) を満足する請求項 1 から 25 のいずれかに記載の方法。

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 2 \quad (1)$$

【請求項 27】

前記式 (1) に代えて、下記式 (2) を満足する請求項 26 に記載の方法。

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 5 \quad (2)$$

【請求項 28】

前記式 (1) に代えて、下記式 (3) を満足する請求項 26 に記載の方法。

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 10$$

(3)

【請求項 29】

前記加熱装置が、電気炉である請求項 1 から 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

請求項 1 から 29 のいずれかの製造方法に使用される単結晶製造装置であって、前記密閉性耐圧耐熱容器と、その内部に前記容器を収納する加熱装置と、前記容器を揺動する揺動装置とを含む装置。

【請求項 31】

さらに、原料ガス供給装置を含む請求項 30 記載の装置。

【請求項 32】

前記容器と前記供給装置とが、接続および切り離しが自在である請求項 31 記載の装置。

【請求項 33】

さらに、フレキシブルパイプを含み、これによって前記容器と前記供給装置とが接続される請求項 32 記載の装置。

【請求項 34】

前記加熱装置が、電気炉である請求項 30 から 33 のいずれかに記載の装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置に関する。特に、ガリウムナイトライドやアルミニウムナイトライドなどのIII族窒化物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム (GaN) などのIII族窒化物化合物半導体 (以下、III族窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある) は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード (LD) は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード (LED) はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDはバイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LDやLED用のIII族窒化物半導体 (たとえばGaN) の基板は、通常、サファイア基板上に、気相エピタキシャル成長法を用いて、III族窒化物単結晶をヘテロエピタキシャル成長させることによって形成されている。気相成長方法としては、有機金属化学気相成長法 (MOCVD法)、水素化物気相成長法 (HVPE法)、分子線エピタキシー法 (MBE法) などがある。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。GaNやAlNなどのIII族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は1万気圧以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには1200℃ (1473 K) で8000気圧 ($8000 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naなどのアルカリ金属をフラックスとして用いることで、750℃ (1023 K)、50気圧 ($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800℃ (1073 K)、50気圧 ($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) で溶解させ、この融解液を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2 mm程度の単結晶が得られている (例えば、特許文献1参照)。

【0006】

また、サファイア基板上に有機金属気相成長 (MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 法によってGaN結晶層を成膜したのち、液相成長 (LPE: Liquid Phase Epitaxy) 法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

【0007】

以下に、Naなどのアルカリ金属をフラックスとして用いたGaN結晶の液相成長法について説明する。図8に、育成装置の概略構成図を示す。前記育成装置は、原料ガスである窒素ガスを供給するための原料ガス供給装置801、育成雰囲気の圧力を調整するための圧力調整器802、結晶育成を行うための反応容器 (ステンレス容器) 803および加熱装置 (電気炉) 804を備える。ステンレス容器803の内部には、坩堝805がセットされている。原料ガス供給装置801からステンレス容器803へ原料ガスを供給するための接続パイプ806には、SUS系の材料が用いられている。坩堝805には、アルミナ (Al_2O_3) が用いられている。電気炉804内の温度は、600℃ (873 K) ~ 1100℃ (1373 K) に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器802によって100気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 以下の範囲で制御できる。なお、図8に

において、807は、ストップバルブを示し、808は、リーク弁を示す。

【0008】

フラックスであるNaと原料である金属ガリウムとを、所定の量だけ秤量し、坩堝805内にセットする。また、坩堝805内に、種結晶としてサファイア基板上にMOCVD(有機金属気相成長法: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法によりGaNを成長させた基板をセットする。坩堝805をステンレス容器803内に挿入して、電気炉804内にセットし、原料ガス供給装置801につながっている接続パイプ806と接続する。育成温度を850℃(1123K)、窒素雰囲気圧力を30気圧($30 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)とし、30時間および96時間育成温度で保持しGaN単結晶を成長させる。30時間の育成時間では厚み50μm、96時間の育成時間では厚み700μmのGaN単結晶が成長する。

【0009】

この結果より、現状の育成装置では、窒素をGa/Na融解液に溶解させ過飽和状態を形成するためには、20~30時間程度を必要としている。また、厚み方向(C軸方向)の成長レートは、10μm/時間程度である。

【0010】

しかしながら、GaNを初めとするIII族窒化物単結晶の分野では、さらなる成長レートおよび品質の向上が求められている。

【特許文献1】特開2002-293696号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで、本発明の目的は、成長レートを向上し、結晶均一性が高く大きな単結晶を短時間で育成できる化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明の製造方法は、原料ガスと原料液とを反応させて単結晶を成長させる化合物単結晶の製造方法であって、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する密閉性耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れて加圧雰囲気下で密閉し、この容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、少なくとも前記容器を揺動することにより前記原料液を攪拌しながら前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる方法である。

【0013】

また、本発明の製造装置は、本発明の製造方法に使用される単結晶製造装置であって、前記密閉性耐圧耐熱容器と、その内部に前記容器を収納する加熱装置と、前記容器を揺動する揺動装置とを含む装置である。

【発明の効果】

【0014】

本発明者等は、化合物単結晶の成長について一連の研究を重ねた。その過程で、単結晶の成長において、原料液に原料ガスを過飽和状態で溶解させることが重要であり、これが結晶成長レート向上の要因の一つであるという認識を得た。原料液に原料ガスを効率良く溶解させる手段の一つとして、原料液の攪拌があげられるが、従来の結晶育成装置は、その構造上、原料液を攪拌することが困難であった。すなわち、図8に示す装置では、原料ガス供給装置801とステンレス容器803とが、SUS製接続パイプ806が接続されており、このためステンレス容器801は固定された状態になっていた。そこで、本発明では、上記のように、前記密閉性耐圧耐熱容器を使用することによって、この問題を解決した。すなわち、前記密閉性耐圧耐熱容器は、その密閉性故に、接続パイプによって原料ガス供給装置と接続した状態を保持しなくても、原料ガスおよびその他の原料を入れて加

圧雰囲気にすることができるので、接続パイプから切り離し、これを揺動させることが可能となり、原料液を自在に攪拌することができる。この結果、本発明では、原料ガスを容易に原料液に溶解することができ、短時間で過飽和状態を実現することが可能であり、化合物単結晶の成長レートを向上させることができ、しかも攪拌によって原料ガスの溶解も均一となるので、得られる化合物単結晶の品質も向上する。なお、結晶製造装置を改良して反応容器を揺動させるようにすることも考えられるが、そのためには、装置の構造を複雑なものとする必要があり、コスト等の面からも不利である。これに対し、本発明では、前記密閉性耐圧耐熱容器を使用することにより、結晶育成装置の構造を複雑にすることなく、反応容器の揺動を実現できる。また、後述のように、本発明において、フレキシブルパイプ等を用いるなどの手段を講じることにより、接続パイプを切り離すことなく前記密閉性耐圧耐熱容器を揺動させてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の製造方法では、前記加熱装置を揺動することにより前記容器も揺動させることが好ましい。

【0016】

本発明の製造方法では、前記揺動としては、例えば、移動運動、直線的な反復運動、振り子状の反復運動、回転運動若しくはこれらの運動の組み合わせ運動などが挙げられる。

【0017】

本発明の製造方法では、前記その他の原料が、フラックス原料を含むことが好ましい。

【0018】

本発明の製造方法では、前記単結晶製造装置が、さらに原料ガス供給装置を有し、前記その他の原料が入れられた前記容器に前記供給装置を接続して前記原料ガスを供給し、供給終了後、前記容器から前記供給装置を切り離し、その後、前記容器を揺動することが好ましい。

【0019】

本発明の製造方法では、前記容器を加熱して前記その他の原料を液状し、かつ前記容器内の圧力を調整した後、前記容器から前記供給装置を切り離すことが好ましい。

【0020】

本発明の製造方法では、単結晶の生成後の前記容器内の前記反応ガスの圧力が減少していることが好ましい。

【0021】

本発明の製造方法では、前記単結晶製造装置が、さらに原料ガス供給装置を有し、前記供給装置と前記容器とが、フレキシブルパイプによって接続され、前記供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動してもよい。また、フレキシブルパイプを用いた本発明のその他の製造方法は、原料ガスと原料液とを反応させて単結晶を成長させる化合物単結晶の製造方法であって、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置、原料ガス供給装置およびフレキシブルパイプを準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れて、この容器を前記加熱装置内に収納し、前記供給装置と前記容器とを、フレキシブルパイプによって接続し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる方法である。なお、前記供給装置と前記容器とを切り離すかどうかは任意であり、前述のように、前記供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動しても、前記供給装置と前記容器とを切り離し、前記容器を密閉状態として、前記容器を揺動しても、どちらでもよい。前記供給装置と前記容器とを切り離すことなく、前記容器を揺動させれば、圧力調整器により前記容器の圧力を一定に保持しながら、安定して結晶成長を行うことができるため、一定の成長方位、成長レートを実現でき、より好ましい。

【0022】

本発明の製造方法では、前記原料ガスが、窒素またはアンモニアの少なくとも一方を含

有し、前記その他の原料が、III族元素（ガリウム、アルミニウム若しくはインジウム）を含み、前記原料液中で生成される単結晶が、III族窒化物単結晶であることが好ましい。なお、前記III族元素は、1種類を単独で使用してもよいし、若しくは2種類以上を併用してもよい。

【0023】

本発明の製造方法では、前記フラックス原料が、アルカリ金属を含むことが好ましい。なお、前記アルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、リチウム、カリウムなどを用いることができる。前記アルカリ金属は、1種類を単独で使用してもよいし、若しくは2種類以上を併用してもよい。

【0024】

本発明の製造方法では、前記フラックス原料が、さらに、アルカリ土類金属を含むことが好ましい。前記アルカリ土類金属としては、例えば、Ca、Mg、Sr、Ba、Beなどを用いることができる。前記アルカリ土類金属は、1種類を単独で使用してもよいし、若しくは2種類以上を併用してもよい。

【0025】

本発明の製造方法では、前記容器内に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u + v \leq 1$ ）で表される半導体層を有するテンプレートが、予め配置されていることが好ましい。

【0026】

本発明の製造方法では、前記容器内において、前記テンプレートの前記その他の原料液への浸漬が、加熱によって前記原料液を形成し、前記反応ガスを前記原料液に溶解した後に行われることが好ましい。

【0027】

本発明の製造方法では、前記容器内に坩堝が設置され、前記テンプレートが、板状テンプレートであり、前記坩堝の底面に略垂直に立てた状態で設置されていることが好ましい。また、板状テンプレートを用いた本発明のさらにその他の製造方法は、原料ガスと原料液とを反応させて単結晶を成長させる化合物単結晶の製造方法であって、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器内に坩堝を設置し、板状テンプレートを、前記坩堝の底面に略垂直に立てた状態で配置し、前記坩堝中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れ、前記坩堝を設置した容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる方法である。本方法において、前記板状テンプレートは、一枚でもよいし、複数枚（例えば、2～10枚）であってもよい。また、前記板状テンプレートの立て方は、略垂直状態であればよいので、若干傾いていてもよい。

【0028】

本発明の製造方法では、前記原料液が、前記板状テンプレートに対して平行方向に移動するように前記容器を揺動することが好ましい。

【0029】

本発明の製造方法では、化合物単結晶の成長終了後、前記容器から、少なくとも前記フラックス原料を取り出すことが好ましく、前記フラックス原料が、アルカリ金属を含むことがさらに好ましい。また、フラックス原料の取り出し工程を有する本発明のさらにその他の製造方法は、原料ガスと原料液とを反応させて単結晶を成長させる化合物単結晶の製造方法であって、加熱装置と、前記加熱装置の内部で加熱する耐圧耐熱容器とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れ、この容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させ、化合物単結晶の成長終了後、前記容器から、少なくとも前記フラックス原料を取り出す方法である。

【0030】

本発明の製造方法では、前記その他の原料液が、少なくともガリウムおよびナトリウムを含み、その加熱温度が、 100°C (373 K) 以上であることが好ましく、前記加熱温度が、 300°C (573 K) 以上であることがより好ましく、前記加熱温度が、 500°C (773 K) 以上であることがさらに好ましい。

【0031】

本発明の製造方法では、前記III族窒化物単結晶の成長レートが、 $30\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上であることが好ましく、前記III族窒化物結晶の成長レートが、 $50\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上であることがより好ましく、前記III族窒化物結晶の成長レートが、 $100\mu\text{m}/\text{時間}$ 以上であることがさらに好ましい。

【0032】

本発明の製造方法では、前記容器内の前記反応ガスの圧力が、5気圧 ($5 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以上100気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以下であることが好ましい。

【0033】

本発明の製造方法では、前記加熱装置内に、不活性ガスが充填されていることが好ましい。

【0034】

本発明の製造方法では、前記その他の原料中にガリウムが含まれる場合において、消費される前記ガリウムの重量 X (g) および原子量 a ($=69.723$) に対して、前記容器の内部体積を V (リットル)、育成 (単結晶の生成) 時の雰囲気圧力を P (Pa)、育成温度を T (K)、前記その他の原料の秤量時の温度を T_1 (K) としたとき、下記式 (1) を満足することが好ましく、下記式 (2) を満足することがより好ましく、下記式 (3) を満足することがさらに好ましい。

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T_1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 2 \quad (1)$$

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T_1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 5 \quad (2)$$

$$V \times (P / 1.01325 \times 10^5) \times (T_1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 10 \quad (3)$$

【0035】

本発明の製造方法では、前記加熱装置が、電気炉であることが好ましい。

【0036】

本発明の製造装置は、さらに、原料ガス供給タンクを含むことが好ましい。

【0037】

本発明の製造装置は、前記容器と前記供給装置とが、接続および切り離しが自在であることが好ましい。

【0038】

本発明の製造装置は、さらに、フレキシブルパイプを含み、これによって前記容器と前記供給装置とが接続されていてもよい。

【0039】

本発明の製造装置においては、前記加熱装置が、電気炉であることが好ましい。

【0040】

以下、本発明の実施の形態として、本発明の化合物単結晶の製造方法の一例について、III族窒化物単結晶の製造方法を例に説明する。

【0041】

本発明のIII族窒化物単結晶の製造方法では、例えば、窒素を含む雰囲気 (好ましくは 100 気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以下の加圧雰囲気) 下において、II族元素 (ガリウム、アルミニウム若しくはインジウム) およびアルカリ金属とを含む原料液と窒素とを反応させて、III族窒化物単結晶を成長する。なお、前記III族元素は、前述のとおり、1種類を単独で使用してもよいし、若しくは2種類以上を併用してもよい。

前記アルカリ金属についても、前述のとおりである。窒素を含む雰囲気下としては、例えば、窒素ガス雰囲気や、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気を適用できる。

【0042】

(実施形態1)

本形態は、密閉性耐圧耐熱容器を接続パイプから切り離すことが可能で、加熱装置を揺動させることで前記密閉性耐圧耐熱容器も揺動させる例である。以下、本形態の製造装置の一例、およびそれを用いた製造方法の一例について説明する。

【0043】

前記製造装置は、原料ガスを供給するための原料ガス供給装置、育成雰囲気の圧力を調整するための圧力調整器、結晶育成を行うための密閉性耐圧耐熱容器、加熱装置および加熱装置全体を揺動する揺動装置を備える。原料ガスには、窒素またはアンモニアを含有するガスが用いられる。密閉性耐圧耐熱容器には、例えば、SUS316などのSUS系材料、インコネル、ハステロイ若しくはインコロイなどの高温高压に耐性のある材料が利用できる。特に、インコネル、ハステロイ若しくはインコロイなどの材料は、高温高压化における酸化に対しても耐性があり、不活性ガス以外の雰囲気でも利用でき、再利用、耐久性の点から好ましい。密閉性耐圧耐熱容器の内部には、坩堝がセットされている。坩堝材料には、例えば、アルミナ(Al_2O_3)、BN、PBN、MgO、CaO、Wなどを用いることができる。前記加熱装置には、例えば、断熱材とヒータとから構成される電気炉などを用いることができる。前記加熱装置は、育成炉に収められ、例えば、熱電対などにより温度管理されることが好ましい。

【0044】

加熱装置(育成炉)内の温度は、例えば、 $600^{\circ}C$ ($873K$) \sim $1100^{\circ}C$ ($1373K$) に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器によって、例えば、 100 気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5 Pa$) 以下の範囲で制御できる。密閉性耐圧耐熱容器の切り離しが自在なため、密閉性耐圧耐熱容器を加熱装置(育成炉)内に固定し、加熱装置(育成炉)全体を揺動することが可能となる。

【0045】

坩堝の中に、フラックスとしてのアルカリ金属と、III族元素とを挿入し、密閉性耐圧耐熱容器内に窒素を含む反応ガスを充填することにより、液相成長により、III族窒化物単結晶を製造することができる。窒素を含む加圧雰囲気中で、III族元素(ガリウム、アルミニウム若しくはインジウム)とアルカリ金属とを含む原料液中に窒素を溶解させ、III族窒化物結晶を成長させる。なお、前記原料液は、さらに、アルカリ土類金属を含んでもよい。前記III族元素は、前述のとおり、1種類を単独で使用してもよいし、若しくは2種類以上を併用してもよい。前記アルカリ金属、アルカリ土類金属についても、前述のとおりである。

【0046】

前記原料液は、原料を坩堝に投入し加熱することによって調製される。温度は、例えば、 $700^{\circ}C$ ($973K$) \sim $1100^{\circ}C$ ($1373K$) に調整される。また、窒素を含む反応ガスは、加圧雰囲気状態で密閉性耐圧耐熱容器に充填することが好ましく、反応ガスによる密閉性耐圧耐熱容器内の雰囲気圧力は、加熱後に調整することが好ましい。雰囲気圧力は、例えば、 1 気圧 ($1 \times 1.01325 \times 10^5 Pa$) \sim 100 気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5 Pa$) 程度に調整される。前記原料液を形成した後、前記原料液が窒素で過飽和の状態になるとIII族窒化物結晶が析出する。

【0047】

前記坩堝内部には、テンプレートを挿入してもよい。テンプレートとは、サファイアなどの基板上に組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$) で表される半導体層を形成したものや、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$) で表される単結晶などを意味する。坩堝内に種結晶としてテンプレートを挿入することで、テンプレートに厚膜の単結晶を成長させることができ、容易に大面積の基板を実現できる。テンプレートは、原料

液形成時に浸漬させていてもよいが、ある程度窒素が原料液に溶解した状態で浸漬させることがさらに好ましい。

【0048】

次に、図2を用いて、前記製造装置を用いたIII族窒化物単結晶の製造方法の一例について具体的に説明する。

【0049】

図2(a)に示すように、坩堝107に、原料であるIII族元素201、フラックスであるアルカリ金属202およびサファイア基板上に組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq u+v \leq 1$ ）で表される半導体層を有するテンプレート203を挿入する。前記III族元素201およびアルカリ金属202の秤量は、アルカリ金属202の酸化や水分吸着を回避するため、窒素で置換されたグローブボックス中で行われることが好ましい。前記グローブボックス内をArやNeなどで置換することがさらに好ましい。

【0050】

次に、図2(b)に示すように、坩堝107を密閉性耐圧耐熱容器103に挿入し、上蓋204を閉める。ストップバルブ109を閉じた後、グローブボックスから取り出す。

【0051】

次に、密閉性耐圧耐熱容器103を原料ガス供給装置（図示せず）に接続し、ストップバルブ109を開放し、密閉性耐圧耐熱容器103に原料ガスを注入する。このとき、図示していないが、ロータリーポンプなどで密閉性耐圧耐熱容器103内を真空引きし、その後再び原料ガスを注入し置換する工程を行うことが好ましい。

【0052】

次に、図2(c)に示すように、ストップバルブ109を閉じて、切り離し部分108をはずすことで、切り離す。

【0053】

なお、グローブボックス内で原料ガスを注入し、その後、ストップバルブ109を閉じて、切り離し部分108をはずすことで切り離しても、同様の効果が得られる。

【0054】

次に、密閉性耐圧耐熱容器103を、加熱装置（育成炉）内に固定する。原料の溶融および結晶成長の条件は、フラックスの成分や雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、例えば、温度が 700°C (973 K) \sim 1100°C (1373 K)、好ましくは 700°C (973 K) \sim 900°C (1173 K)の低温で育成が行われる。圧力は、1気圧 ($1 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以上、好ましくは5気圧 ($5 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以上100気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 以下で行われる。育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、加熱装置（育成炉）を揺動させ、原料液を攪拌させながら、密閉性耐圧耐熱容器内で、原料液と原料ガスを反応させて、III族窒化物半導体の単結晶を生成する。なお、消費されるIII族元素の量に対して密閉性耐圧耐熱容器の内部体積が小さい場合には、窒素が消費されることにより密閉性耐圧耐熱容器内の圧力が低下する。この場合には、育成中に揺動を一時停止し、再び切り離し部分108を原料ガス供給装置に接続し、密閉性耐圧耐熱容器に原料ガスを注入し、密閉性耐圧耐熱容器内の圧力を調整する。その後、再び切り離し部分108を切り離し、揺動させながら育成を再開する。これにより、より安定な育成が可能となる。

【0055】

なお、加熱装置（育成炉）内には、不活性ガスが充填されていることが好ましい。空气中で密閉性耐圧耐熱容器を高温下に保持すると、酸化するため再利用が困難となる。Ar、 N_2 、He、Neなどの不活性ガス中に密閉性耐圧耐熱容器を保持することで、密閉性耐圧耐熱容器の再利用が可能となる。

【0056】

なお、切り離し部分108で切り離した後、加熱装置（育成炉）に固定したが、この場合、密閉性耐圧耐熱容器103内の圧力を細かく調整することが困難である。そのため、

密閉性耐圧耐熱容器 103 を加熱装置（育成炉）に固定し、育成温度に昇温したのち、圧力を調整して、その後切り離し部分 108 で切り離すことがさらに好ましい。

【0057】

図 6 を用いて、原料液の攪拌作用について説明する。はじめに、図 6 (a) に示すように、加熱装置（育成炉）を傾けることで（図示せず）、その中に固定されている坩堝 601 を傾けて、テンプレート 603 が原料液 602 に浸漬しない状態で加熱装置（育成炉）を昇温し、原料を溶解する。次に、所望の育成温度および育成圧力に設定後、前記加熱装置（育成炉）および坩堝 601 を左右に揺動することで、原料液を揺らし攪拌させる（図 6 (b) ~ (d)）。

【0058】

図 6 では、テンプレート 603 を坩堝 601 の下面に固定しているが、この場合、原料液 602 への窒素の溶解が不十分な状態でテンプレートを浸漬させることとなる。原料を溶解後、坩堝を揺動し、窒素を十分に溶解させた後、テンプレートを浸漬させることがさらに好ましい。

【0059】

図 2 や図 6 には、種結晶であるテンプレートを坩堝の底部に設置したり、斜めに設置したりする方法が図示されている。しかしながら、安価に結晶基板を供給するためには、複数枚を同時に結晶成長させることが必要不可欠となる。ここで、複数枚の板状テンプレートを坩堝の底部に対して斜め、または平行に設置した場合には、大きな問題が生じることがわかった。

【0060】

図 9 は、複数枚の板状テンプレート 902 を、坩堝 901 内に底面に平行に設置した状態を示している。図 9 (a) は、育成中の坩堝 901 内の原料液 902 と板状テンプレート 903 の状態を示している。図 9 (b) は、育成後、原料液 903 を冷却した後の坩堝 901 内の原料液 902 と板状テンプレート 903 の状態を示している。アルカリ金属と III 族元素とからなる原料液は、冷却すると凝固し、収縮する。そのため、図 9 (b) のように中心部分が凹形状となり、板状テンプレート 903 に矢印の方向に応力が発生する。この応力により、基板に歪みが生じ、応力が大きい場合には、割れが発生する。

【0061】

以上の結果をもとに、図 10 に示すように、複数枚の板状テンプレート 1003 を、坩堝 1001 の底面に略垂直に立てた状態で設置することを検討した。

【0062】

密閉性耐圧耐熱容器（図示せず）の内部に、坩堝 1001 をセットする。次に、密閉性耐圧耐熱容器を原料ガス供給装置に接続し、ストップバルブを開放し、密閉性耐圧耐熱容器に原料ガスを注入する（図示せず）。坩堝 1001 の内部には、原料である III 族元素とフラックスであるアルカリ金属とを挿入する。同時に、複数枚の板状テンプレート 1003 を、図 10 (a) に示すように、坩堝 1001 の底面に略垂直に立てた状態で設置する。なお、図 10 (a) は、板状テンプレート 1003 を横方向から見た側面図である。

【0063】

密閉性耐圧耐熱容器を加熱装置（育成炉）に固定し（図示せず）、所望の育成温度および育成圧力に設定後、前記加熱装置（育成炉）および坩堝 1001 を左右に揺動することで、原料液を揺らし攪拌させる（図 10 (b) ~ (d)）。なお、図 10 (b) ~ (d) は、板状テンプレート 1003 を正面から見た正面図である。

【0064】

図 10 (b) ~ (d) に示すように、原料液が、板状テンプレートに対して平行方向に移動するように密閉性耐圧耐熱容器を揺動することが好ましい。これにより、板状テンプレートが原料液の攪拌の妨げとなることを防止でき、板状テンプレート間に原料液の流れを形成することができ、均一な結晶成長を同時に促進できる。

【0065】

一定時間定温定圧で結晶成長させた後、室温まで温度を下げて、板状テンプレートを取

り出したところ、板状テンプレート上にIII族窒化物単結晶を成長でき、板状テンプレートおよびIII族窒化物単結晶には割れやひびなどは観測されなかった。

【0066】

アルカリ金属、例えば、ナトリウムは、固体 (970 kg/m^3) と液体 (760 kg/m^3 、 800°C (1073 K)) の比重の差が22%と大きいので、凝固時の収縮も大きい。そのため、坩堝底面に略垂直に立てた状態で板状テンプレートを設置しなければ、取り出し時、すなわち冷却時に、板状テンプレートに応力が働くため、破損させてしまう。また、窒素が液面からの加圧により溶解するため、板状テンプレートを略垂直に立てた状態で設置することで上下方向の濃度分布低減にも効果的である。さらに、攪拌方向を板状テンプレートと平行に行うことで、濃度が均一な原料液を形成できる。以上より、坩堝底面に対して略垂直に立てた状態で板状テンプレートを設置する方法は、アルカリ金属とIII族元素とからなる原料液中に加圧窒素を溶解させ、その原料液中でIII族窒化物単結晶を成長させる製造方法において、その実用的効果は大きい。なお、前記板状テンプレートの設置方法は、本発明の必須要件ではなく、実施するかどうかは任意である。

【0067】

(実施形態2)

本形態は、密閉性耐圧耐熱容器を接続パイプから切り離すことが可能で、前記密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動させる例である。以下、本形態の製造装置の一例、およびそれを用いた製造方法の一例について説明する。

【0068】

前記製造装置は、原料ガスを供給するための原料ガス供給装置、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器、結晶育成を行うための密閉性耐圧耐熱容器、加熱装置（育成炉）および密閉性耐圧耐熱容器を揺動するための回転機構を備える。密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動するために、接続パイプに回転機構が取り付けられ、回転方向を周期的に反転させることで、原料液を攪拌し、原料液への窒素の溶解を向上させる。密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動させる以外は、実施形態1と同様にして、化合物単結晶を製造できる。III族元素とアルカリ金属とからなる原料液では、粘性が大きいので、坩堝壁との摩擦により攪拌される。

【0069】

(実施形態3)

本形態は、原料ガス供給装置と密閉性耐圧耐熱容器とが、フレキシブルパイプによって接続され、前記供給装置と前記容器を切り離すことなく、前記容器を揺動させる例である。以下、本形態の製造装置の一例、およびそれを用いた製造方法の一例について説明する。

【0070】

前記製造装置は、原料ガスを供給するための原料ガス供給装置、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器、結晶育成を行うための密閉性耐圧耐熱容器、フレキシブルパイプ、加熱装置（育成炉）および加熱装置（育成炉）全体を揺動する揺動装置を備える。前記原料ガス供給装置と前記密閉性耐圧耐熱容器とが、前記フレキシブルパイプで接続されているため、密閉性耐圧耐熱容器を切り離さずとも、加熱装置（育成炉）全体を揺動させて、坩堝内の原料液を攪拌することができる。原料ガス供給装置と密閉性耐圧耐熱容器を切り離すことなく、密閉性耐圧耐熱容器を揺動させる以外は、実施形態1と同様にして、化合物単結晶を製造できる。この場合、原料ガス供給装置と密閉性耐圧耐熱容器とを切り離す必要がないため、圧力調整器により密閉性耐圧耐熱容器の圧力を一定に保持しながら、安定して結晶成長を行うこともでき、一定の成長方位、成長レートを実現できる。なお、前述のとおり、前記供給装置と前記容器とを切り離し、前記容器を密閉状態として、前記容器を揺動してもよく、前記供給装置と前記容器とを切り離すかどうかは任意である。

【0071】

(実施形態4)

本形態は、化合物単結晶の成長終了後、密閉性耐圧耐熱容器からフラックス原料を含む

原料液を取り出す工程を有する場合の例である。本発明では、密閉性耐圧耐熱容器にフラックス原料を注入する工程と、化合物単結晶の生成後に密閉性耐圧耐熱容器からフラックス原料を含む原料液を抽出する工程とを有することが好ましい。なお、本形態は、本発明の必須要件ではなく、実施するかどうかは任意である。以下、本形態の製造方法の一例について説明する。

【0072】

予めIII族元素が挿入されている密閉性耐圧耐熱容器内の坩堝中に、フラックス原料の注入用パイプによりフラックス原料を注入する。その際、密閉性耐圧耐熱容器内の雰囲気窒素置換しておくことにより、フラックス原料の酸化を防止することが好ましい。その後、密閉性耐圧耐熱容器内を加圧雰囲気にて調製し、加熱して原料液を形成し、原料ガスが過飽和状態となった原料液から単結晶を析出させる。

【0073】

化合物単結晶の成長終了後、加熱装置（育成炉）内を、原料液が凝固しない温度とした状態で、原料液を坩堝から取り出す。密閉性耐圧耐熱容器の圧力を減圧し、抽出用パイプを原料液に挿入し、密閉性耐圧耐熱容器内を加圧することで、抽出用パイプより原料液が取り出される。ナトリウムとガリウムの原料液では、例えば、100℃（373 K）以上、好ましくは300℃（573 K）以上、より好ましくは500℃（773 K）以上で行われる。

【0074】

これにより、冷却時に原料液が凝固し収縮して、形成された単結晶が破損することを回避することができる。また、ナトリウムなどのアルカリ金属は、水と激しく反応するため、エタノールなどで処理する必要があるため、単結晶の取り出しに時間を要していたが、ナトリウムなどの抽出用パイプにより取り出すことで、単結晶の取り出しも容易になる。

【0075】

次に、図7を用いて、前記工程の一例について具体的に説明する。

【0076】

図7（a）に示すように、坩堝502の内部には、原料であるIII族元素701およびテンプレート702を挿入する。次に、図7（b）に示すように、外部から液状のフラックス原料703を注入する。注入用パイプ504には、図示していないが、例えば、マイクロヒーターなどを巻いておき、注入用パイプ504の温度を、フラックス原料の融点以上に保持しておくことが好ましい。

【0077】

次に、図7（c）に示すように、密閉性耐圧耐熱容器501に原料ガスを注入するため、切り離し部分505を原料ガス供給装置（図示せず）に接続する。ストップバルブ503を開放し、原料ガスを原料ガス供給装置から密閉性耐圧耐熱容器501へ供給する。密閉性耐圧耐熱容器501を加熱装置（育成炉）に固定し（図示せず）、育成温度に昇温したのち、圧力調整を行う。圧力調整後、ストップバルブ501を閉じて、切り離し部分505をはずすことで、切り離す。

【0078】

化合物単結晶の成長終了後、原料液506を坩堝502から取り出す。原料液506を温度降下させ、密閉性耐圧耐熱容器内の圧力を減圧し、原料液506を融解液の状態に保持し、抽出用パイプ507を原料液506に挿入し、密閉性耐圧耐熱容器内を加圧することで、抽出用パイプ507より原料液506を外部の容器に取り出す（図7（d））。

【0079】

密閉性耐圧耐熱容器にフラックス原料を注入する工程と、化合物単結晶の生成後に密閉性耐圧耐熱容器からフラックス原料を含む原料液を抽出する工程とを行うこと以外は、実施形態1と同様にして、化合物単結晶を製造できる。

【0080】

図1に、本発明の製造装置の一例の概略構成図を示す。原料ガス供給装置101、圧力調整器102、密閉性耐圧耐熱容器103、育成炉104および育成炉406全体を揺動

する揺動装置を備える。圧力調整器 102 の後には、ストップバルブ 105 とリーク弁 106 が取り付けられている。密閉性耐圧耐熱容器 103 の内部には、坩堝 107 がセットされている。原料ガスを供給するための接続パイプ 114 と、密閉性耐圧耐熱容器 103 とは、切り離し部分 108 により切り離すことができる。密閉性耐圧耐熱容器 103 の上部には、ストップバルブ 109 が接続部分 110 を介して取り付けられている。育成炉 104 の内部には、断熱材 111 とヒータ 112 とから構成される電気炉が配置され、熱電対 113 により温度管理される。密閉性耐圧耐熱容器 103 は、電気炉内に固定され、育成炉 104 全体を矢印の方向に揺動することができる。

【0081】

図 3 に、本発明の製造装置のその他の例の概略構成図を示す。図示のように、密閉性耐圧耐熱容器 305 の内部に、坩堝 306 がセットされている。原料ガスを供給するための接続パイプ（図示せず）と、密閉性耐圧耐熱容器 305 とは、切り離し部分 313 により切り離すことができる。密閉性耐圧耐熱容器 305 の上部には、ストップバルブ 307 が接続部分 308 を介して取り付けられている。育成炉 309 の内部には、断熱材 310 とヒータ 311 とから構成される電気炉が配置され、熱電対 312 により温度管理される。接続パイプに回転機構 314 が取り付けられており、密閉性耐圧耐熱容器のみを揺動することができる。

【0082】

図 4 に、本発明の製造装置のさらにその他の例の概略構成図を示す。原料ガス供給装置 405、圧力調整器 407、密閉性耐圧耐熱容器 401、フレキシブルパイプ 408、育成炉 406 および育成炉 406 全体を揺動する揺動装置を備える。圧力調整器 407 の後には、ストップバルブ 409 とリーク弁 410 が取り付けられている。密閉性耐圧耐熱容器 401 の内部に、坩堝 402 がセットされている。密閉性耐圧耐熱容器 401 の上部には、ストップバルブ 403 が接続部分 404 を介して取り付けられている。育成炉 406 の内部には、断熱材 411 とヒータ 412 とから構成される電気炉が配置され、熱電対 413 により温度管理される。密閉性耐圧耐熱容器 401 と原料ガスボンベ 405 の接続にフレキシブルパイプ 408 が用いられているため、ストップバルブ 403 は、開放しても、閉じてどちらでもよい。開放した場合には、密閉性耐圧耐熱容器 401 内の圧力を一定に保持できるので安定な育成が可能となる。III 族元素の消費量に対して十分な窒素が密閉性耐圧耐熱容器 401 内に注入されている場合には、ストップバルブを閉じていてもよい。この場合には、原料ガス供給装置 405 が複数の密閉性耐圧耐熱容器に接続されている場合に、リークなどが生じて、他の装置に影響を与えないので、実用的な効果が期待できる。密閉性耐圧耐熱容器 401 は、電気炉内に固定され、育成炉 406 全体を矢印の方向に揺動することができる。

【0083】

図 5 に、本発明の製造装置のさらにその他の例の概略構成図を示す。図示のように、密閉性耐圧耐熱容器 501 の内部に、坩堝 502 がセットされている。密閉性耐圧耐熱容器 501 には、フラックス原料の注入用パイプ 504 および抽出用パイプ 506 が取り付けられている。原料ガスを供給するための接続パイプ（図示せず）と、密閉性耐圧耐熱容器 501 とは、切り離し部分 505 により切り離すことができる。密閉性耐圧容器 501 の上部には、ストップバルブ 503 が取り付けられている。育成炉 508 の内部には、断熱材 509 とヒータ 510 とから構成される電気炉が配置され、熱電対 511 により温度管理される。密閉性耐圧耐熱容器 501 は、電気炉内に固定され、育成炉 508 全体を矢印の方向に揺動することができる。

【実施例 1】

【0084】

図 1 の製造装置を用いて、III 族窒化物単結晶を製造した。製造方法には、図 2 に示す方法を用いた。密閉性耐圧耐熱容器 103 には、SUS316 から構成されるステンレス容器を用いた。III 族元素 201 には、Ga3g を、アルカリ金属 202 には、Na3g を用いた。テンプレート 203 には、サファイア基板温度を 1020℃ (1293 K) ～

1100℃(1373K)になるように加熱したのち、トリメチルガリウム(TMG)とNH₃とを基板上に供給することによって、サファイア基板にGaNからなる半導体層を成膜したものをを用いた。前記テンプレートの大きさとしては、20mm×20mmのものをを用いた。図1の圧力調整器102を25気圧(25×1.01325×10⁵Pa)に設定し、原料ガスを原料ガス供給装置101からステンレス容器103に供給した。原料ガスには、窒素を用いた。本実施例では、密閉性耐圧耐熱容器103の材質としてSU5316を用いているため、電気炉内を窒素雰囲気とした。そのため、単結晶の生成後においても、密閉性耐圧耐熱容器の腐食はほとんどなく、再利用することができた。なお、雰囲気ガスは、窒素以外でもよく、Arなどの不活性ガスであれば、密閉性耐圧耐熱容器の腐食を低減できる。

【0085】

育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、育成炉104を矢印の方向に揺動させて、III族窒化物半導体の単結晶を生成した。前記育成温度を850℃(1123K)、850℃(1123K)での窒素雰囲気圧力を50気圧(50×1.01325×10⁵Pa)とした。

【0086】

窒素が消費され、ステンレス容器内の圧力が低下するのを防止するため、育成中に、数回窒素を再注入した。育成開始から10時間後に揺動を一時停止し、切り離し部分108を原料ガス供給装置101と接続し、ステンレス容器103に原料ガスを注入し、ステンレス容器103内の圧力を50気圧(50×1.01325×10⁵Pa)に調整した。その後、再び切り離し部分108を切り離し、揺動を再開し、育成を継続した。

【0087】

成長時間30時間に対して1mm厚の単結晶を成長させることができた。坩堝を揺動させ、原料液を攪拌し、窒素を効率よく溶解させているため、窒素溶解時間は10時間以内に短縮でき、成長レートとしても50μm/時間を実現することができた。

【実施例2】

【0088】

本実施例では、密閉性耐圧耐熱容器の内部体積を変更し、密閉性耐圧耐熱容器を原料ガス供給装置と切り離したままで育成を継続させた例について説明する。

【0089】

まず、内部体積Vが7.5×10⁻²(リットル)の密閉性耐圧耐熱容器を用い、育成途中の窒素の補充による圧力調整を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてIII族窒化物単結晶を製造した。GaおよびNaの秤量時の温度T₁は、27℃(300K)とした。この場合、 $V \times (P / 1.01235 \times 10^5) \times (T_1 / T) > (X / 2a) \times 22.4 \times 2$ (ここで、V=7.5×10⁻²(リットル)、T₁=300(K)、ガリウムの原子量a=69.723、実施例1より、育成時の雰囲気圧力P=50×1.01235×10⁵(Pa)、育成温度T=1123(K)、消費されるガリウムの重量X=3(g))となる。ここで、ボイルーシャルルの法則により、育成時(50気圧、1123K)の密閉性耐圧耐熱容器内の窒素の体積(7.5×10⁻²リットル)を、1気圧、300Kでの体積に換算すると、約1リットルとなる。また、1気圧、300Kの雰囲気下で、Ga3g(0.043モル)を消費するために必要とされる窒素量は、Ga+1/2N₂→GaNより、約0.5リットル(22.4×(0.043/2)×(300/273)=0.53)である。そのため、Ga3gすべてが反応した状態において、密閉性耐圧耐熱容器内の約50%の窒素が消費され、密閉性耐圧耐熱容器内の850℃(1123K)での圧力は、25気圧(25×1.01325×10⁵Pa)程度となり、圧力変動は-50%となる。育成中に圧力が50%変化し、育成期間の後半では成長レートの低下も見られたが、従来のような密閉性耐圧耐熱容器を攪拌しない方法と比較すると、均一な結晶成長と、早い成長レートが実現できた。また、容器の小型化することで、電気炉を含めた装置をコンパクトにできた。ただし、 $V \times (P / 1.01235 \times 10^5) \times (T_1 / T) < (X / 2a) \times 22.4 \times 2$ では、育成中の圧力変化が大きく、従来の育成方

法と同じ、それ以下の成長レートしか得られなかった。

【0090】

次に、内部体積 V が 0.2 (リットル) の密閉性耐圧耐熱容器を用い、育成途中の窒素の補充による圧力調整を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして III 族窒化物単結晶を製造した。Ga および Na の秤量時の温度 T_1 は、 27°C (300K) とした。この場合、 $V \times (P/1.01235 \times 10^5) \times (T_1/T) > (X/2a) \times 22.4 \times 5$ (ここで、 $V=0.2$ (リットル)、 $T_1=300\text{K}$ 、ガリウムの原子量 $a=69.723$ 、実施例 1 より、育成時の雰囲気圧力 $P=50 \times 1.01235 \times 10^5$ (Pa)、育成温度 $T=1123\text{K}$ 、消費されるガリウムの重量 $X=3$ (g)) となる。ここで、ボイル・シャルルの法則により、育成時 (50 気圧、 1123K) の密閉性耐圧耐熱容器内の窒素の体積 (0.2 リットル) を、1 気圧、 300K での体積に換算すると、約 2.7 リットルとなる。また、前述のとおり、1 気圧、 300K の雰囲気下で、Ga 3 g (0.043 モル) を消費するために必要とされる窒素量は、約 0.5 リットルである。そのため、Ga 3 g すべてが反応した状態において、密閉性耐圧耐熱容器内の約 20% の窒素が消費され、密閉性耐圧耐熱容器内の 850°C (1123K) での圧力は、40 気圧 ($40 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa) 程度となり、圧力変動は -20% となる。育成最後の 40 気圧と育成初期の 50 気圧とでは、窒素溶解量の変化が小さく、成長レートの変化も小さくなり、均一な結晶成長が実現できた。当然のことながら、Ga の消費量を半分の 1.5 g で育成を終了した場合には、窒素の消費量も半分となり、育成後の圧力を 45 気圧程度にでき、育成中の圧力変動をさらに小さくできるため、より好ましい。(この場合、 $V \times (P/1.01235 \times 10^5) \times (T_1/T) > (X/2a) \times 22.4 \times 10$ となる。)

【0091】

次に、内部体積 V が 0.4 (リットル) の密閉性耐圧耐熱容器を用い、育成途中の窒素の補充による圧力調整を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして III 族窒化物単結晶を製造した。Ga および Na の秤量時の温度 T_1 は、 27°C (300K) とした。この場合、 $V \times (P/1.01235 \times 10^5) \times (T_1/T) > (X/2a) \times 22.4 \times 10$ (ここで、 $V=0.4$ (リットル)、 $T_1=300\text{K}$ 、ガリウムの原子量 $a=69.723$ 、実施例 1 より、育成時の雰囲気圧力 $P=50 \times 1.01235 \times 10^5$ (Pa)、育成温度 $T=1123\text{K}$ 、消費されるガリウムの重量 $X=3$ (g)) となる。ここで、ボイル・シャルルの法則により、育成時 (50 気圧、 1123K) の密閉性耐圧耐熱容器内の窒素の体積 (0.4 リットル) を、1 気圧、 300K での体積に換算すると、約 5.3 リットルとなる。また、前述のとおり、1 気圧、 300K の雰囲気下で、Ga 3 g (0.043 モル) を消費するために必要とされる窒素量は、約 0.5 リットルである。そのため、Ga 3 g すべてが反応した状態において密閉性耐圧耐熱容器内の約 10% の窒素が消費され、密閉性耐圧耐熱容器内の 850°C (1123K) での圧力は、45 気圧 ($45 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa) 程度となり、圧力変動は -10% となり、育成条件の変化をさらに小さくすることができた。

【0092】

さらに、Ga の消費量に対して、 $V \times (P/1.01235 \times 10^5) \times (T_1/T) > (X/2a) \times 22.4 \times 10$ となるように密閉性耐圧耐熱容器の内部体積を設定するために、密閉性耐圧耐熱容器と原料ガス供給装置とを切り離す、またはそれらを接続する配管を閉じて、育成中の圧力変動を約 10% に抑制することができ、安定な結晶成長が実現できた。

【実施例 3】

【0093】

図 3 の製造装置を用いて、III 族窒化物単結晶を製造した。製造方法は、坩堝 306 に、W (タングステン) 坩堝を用いたこと、III 族元素に Ga 5 g を、アルカリ金属に Na 5 g および Li 0.04 g を用いたこと、圧力調整器 (図示せず) を 10 気圧 ($10 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa) に設定し、原料ガスを原料ガス供給装置 (図示せず) からス

ステンレス容器 305 に供給したこと、および育成温度を 830°C (1103 K)、 830°C (1103 K) での窒素雰囲気圧力を 20 気圧 ($20 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) としたこと以外は実施例 1 と同様とした。なお、本実施例では、配管パイプに取り付けられた回転機構 314 により、ステンレス容器のみが揺動される。

【0094】

成長時間 40 時間に対して 2 mm 厚の結晶を成長させることができた。成長レートとしても $60 \sim 70\text{ }\mu\text{m/時間}$ の高速成長を実現することができた。

【実施例 4】

【0095】

図 4 の製造装置を用いて、III 族窒化物単結晶を製造した。製造方法は、密閉性耐圧耐熱容器 401 にインコネル容器を用いたこと、坩堝 402 にアルミナ坩堝を用いたこと、III 族元素に $\text{Ga } 5\text{ g}$ を、アルカリ金属に $\text{Na } 5\text{ g}$ を用いたこと、アルカリ土類金属である $\text{Ca } 0.05\text{ g}$ を用いたこと、テンプレートにサファイア基板上に厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の GaN 半導体層を有するテンプレートを用いたこと、および育成温度を 850°C (1123 K)、 850°C (1123 K) での窒素雰囲気圧力を 20 気圧 ($20 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) としたこと以外は実施例 1 と同様とした。なお、本実施例では、インコネル容器 401 と原料ガス供給装置 405 とをフレキシブルパイプ 408 を用いて接続部分 404 で接続し、フレキシブルパイプ 408 は 100 気圧 ($100 \times 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) にも対応した設計となっているため、接続部分 404 でインコネル容器 401 と原料ガス供給装置 405 とを切り離さずとも、インコネル容器 401 を揺動させながら育成することが可能であった。

【0096】

成長時間 30 時間に対して 2 mm 厚の結晶を成長させることができた。坩堝を揺動させ、原料液を攪拌し、窒素を効率よく溶解させているため、窒素溶解時間は 10 時間以内に短縮でき、成長レートとしても $100\text{ }\mu\text{m/時間}$ 程度を実現することができた。本実施例では、密閉性耐圧耐熱容器の材質としてインコネルを用いたので、電気炉内の雰囲気を空気としたが、密閉性耐圧耐熱容器の腐食はほとんど観測されなかった。なお、好ましくは、電気炉内の雰囲気を不活性ガスとすることで、密閉性耐圧耐熱容器の再利用の回数を向上させることができる。密閉性耐圧耐熱容器の代替材質として、ハステロイやインコロイなどを用い、同様に電気炉内の雰囲気を空気としても、腐食はほとんど観測されなかった。

【実施例 5】

【0097】

図 5 の製造装置を用いて、III 族窒化物単結晶を製造した。製造方法には、図 7 に示す方法を用いた。密閉性耐圧耐熱容器 501 には、ステンレス容器を用いた。III 族元素 701 には、 Ga を、テンプレート 702 には、サファイア基板上に AlN で表される半導体層を有するテンプレートを、フラックス原料 703 には、液状のナトリウムを用いた。

【0098】

次に、育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、育成炉 508 を矢印の方向に揺動させて、III 族窒化物半導体の単結晶を生成した。単結晶の成長終了後、 300°C (573 K) まで原料液を温度降下させ、原料液を抽出することで、冷却時に原料液が合金化して、形成された単結晶が破損することを回避することができた。

【実施例 6】

【0099】

図 4 の製造装置を用いて、III 族窒化物単結晶を製造した。製造方法には、図 10 に示す方法を用いた。密閉性耐圧耐熱容器 401 には、ステンレス容器を、坩堝 402 (1001) には、アルミナ坩堝を用いた。III 族元素には、 $\text{Ga } 40\text{ g}$ を、アルカリ金属には、 $\text{Na } 50\text{ g}$ を用いた。テンプレート 1003 には、サファイア基板上に厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の GaN 半導体層を有するテンプレートを用いた。図 10 (a) に示すように、5 枚の前記テンプレート 1003 を、坩堝 1001 の底面に対して垂直に設置した。

【0100】

次に、育成温度に昇温することにより原料液を坩堝内に形成し、育成炉406を矢印の方向に揺動させて、III族窒化物半導体の単結晶を生成した。前記育成温度を850℃（1123 K）、850℃（1123 K）での窒素雰囲気圧力を35気圧（ $35 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa）とした。

【0101】

50時間定温定圧で成長させた後、室温まで温度を下げて、テンプレートを取り出したところ、テンプレート上に2mm厚のGaN単結晶を成長でき、テンプレートおよびGaN単結晶には割れやひびなどは観測されなかった。

【産業上の利用可能性】

【0102】

以上説明したように、本発明によれば、原料液の攪拌が容易になり、窒素の溶解が促進され、高品質で低コストな基板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】 本発明の製造装置の構成の一例を示す模式図である。

【図2】 本発明の製造方法の工程の一例を示す模式図である。

【図3】 本発明の製造装置の構成のその他の例を示す模式図である。

【図4】 本発明の製造装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

【図5】 本発明の製造装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

【図6】 本発明の融解液の攪拌工程の一例を示す模式図である。

【図7】 本発明の製造方法の工程のその他の例を示す模式図である。

【図8】 従来の製造装置の構成の一例を示す模式図である。

【図9】 従来の製造方法の工程の一例を示す模式図である。

【図10】 本発明の製造方法の工程のさらにその他の例を示す模式図である。

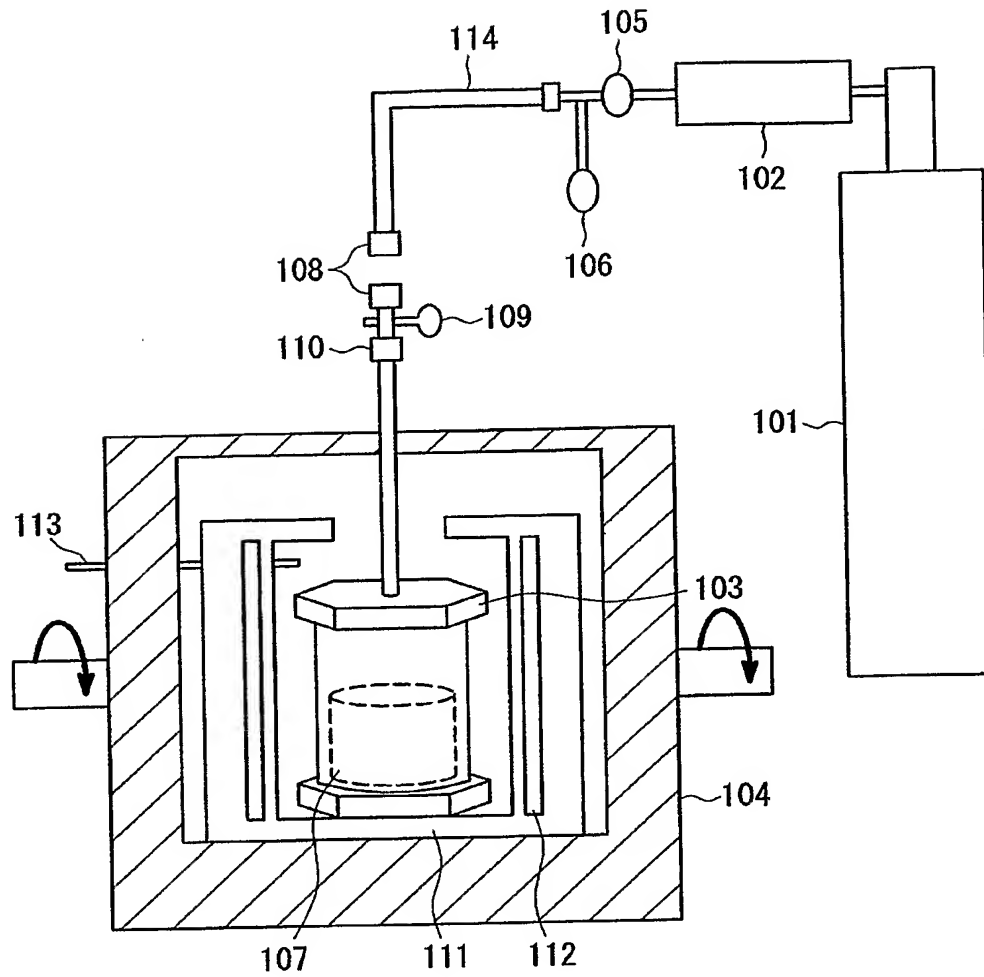
【符号の説明】

【0104】

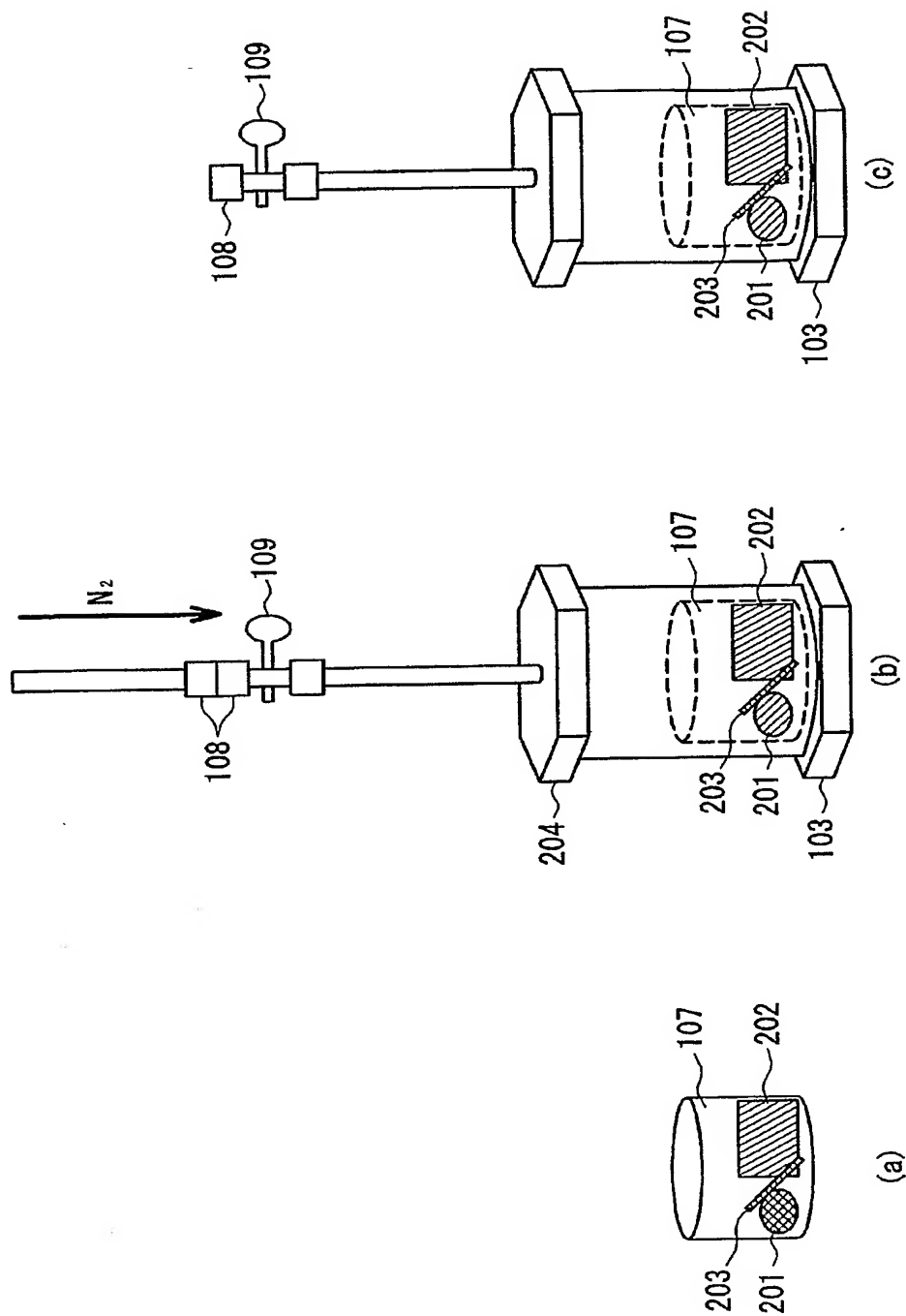
- 101、405、801 原料ガス供給装置
- 102、407、802 圧力調整器
- 103 反応容器
- 104、309、406、508、804 育成炉
- 105、109、307、403、409、503、807 ストップバルブ
- 106、410、808 リーク弁
- 107、306、402、502、601、805、901、1001 坩堝
- 108、313、505 切り離し部分
- 110、308、404 接続部分
- 111、310、411、509 断熱材
- 112、311、412、510 ヒータ
- 113、312、413、511 熱電対
- 114、806 接続パイプ
- 201、701 III族元素
- 202 アルカリ金属
- 203、603、702、902、1003 テンプレート
- 204 上蓋
- 305、401、501、803 密閉性耐圧耐熱容器
- 314 回転機構
- 408 フレキシブルパイプ
- 504 注入用パイプ
- 506、602、903、1002 原料液
- 507 抽出用パイプ

7 0 3 フラックス原料

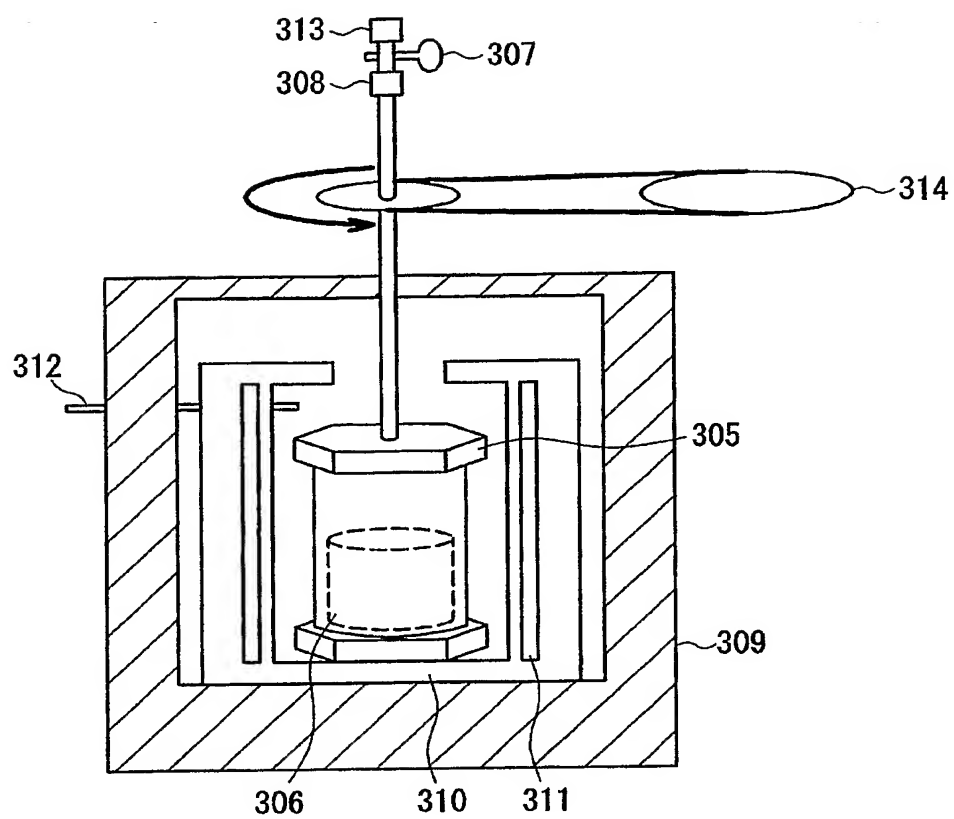
【書類名】 図面
【図 1】



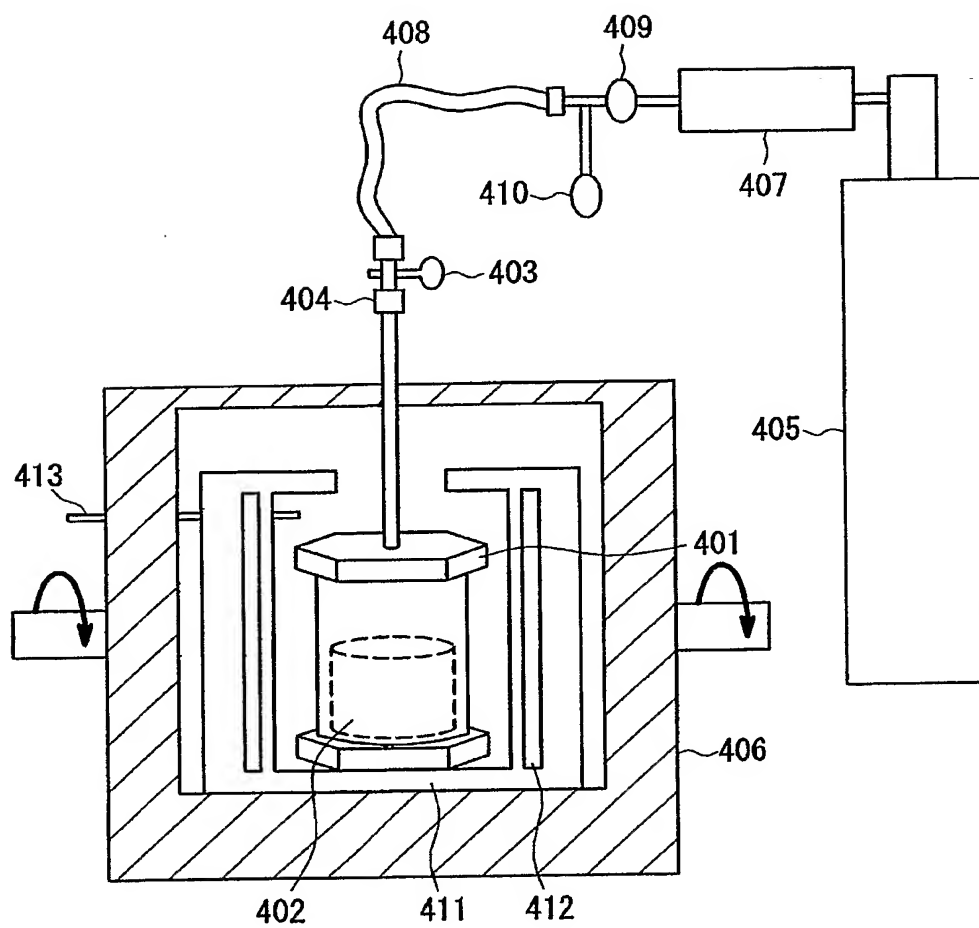
【図 2】



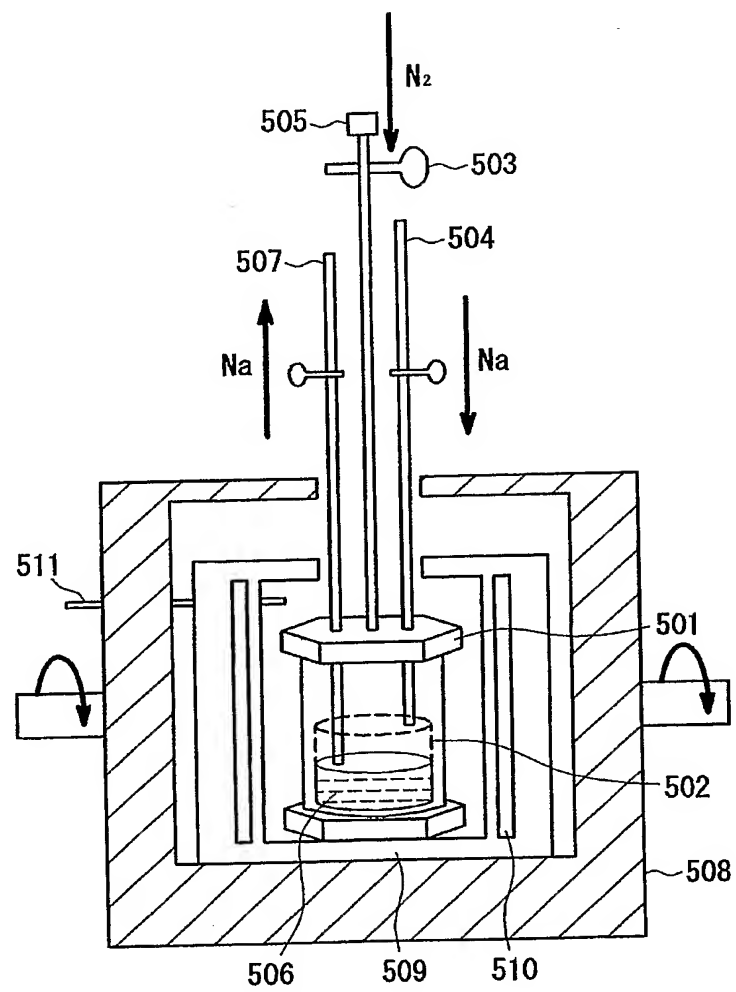
【図 3】



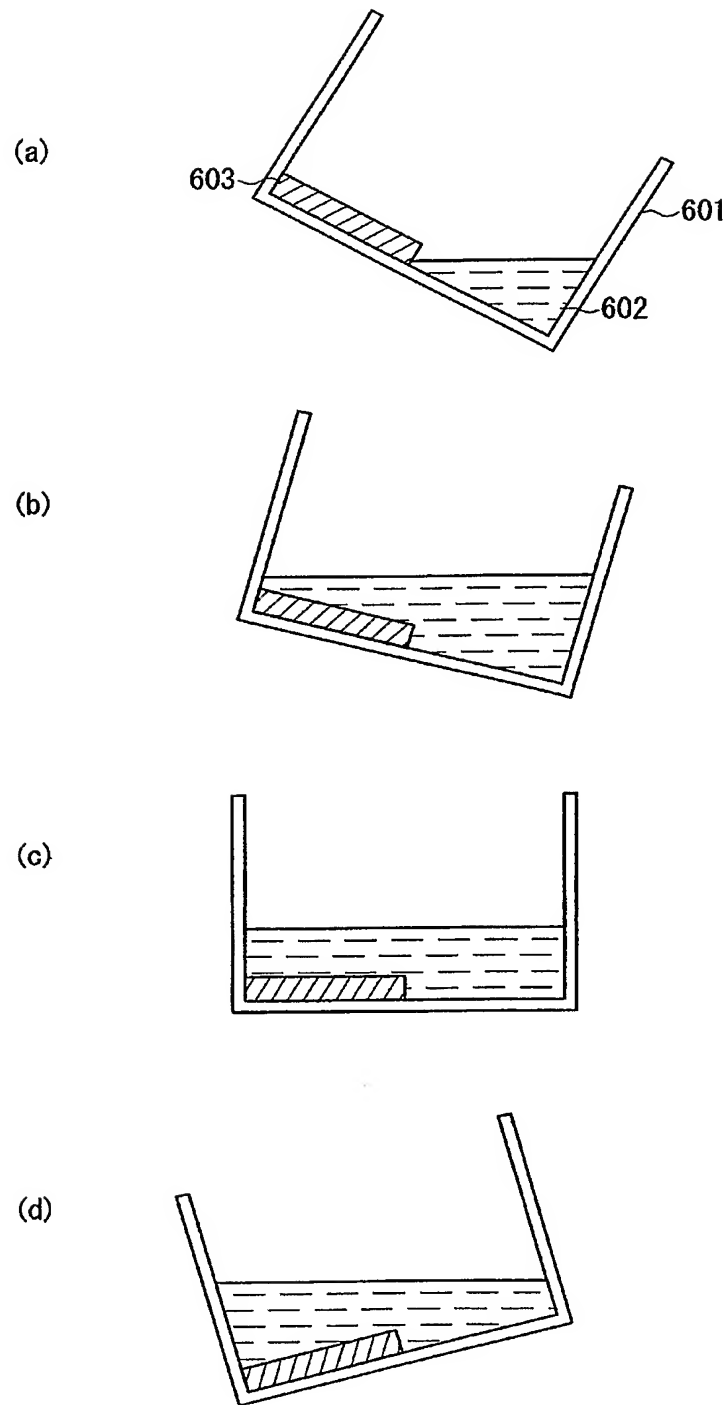
【図 4】



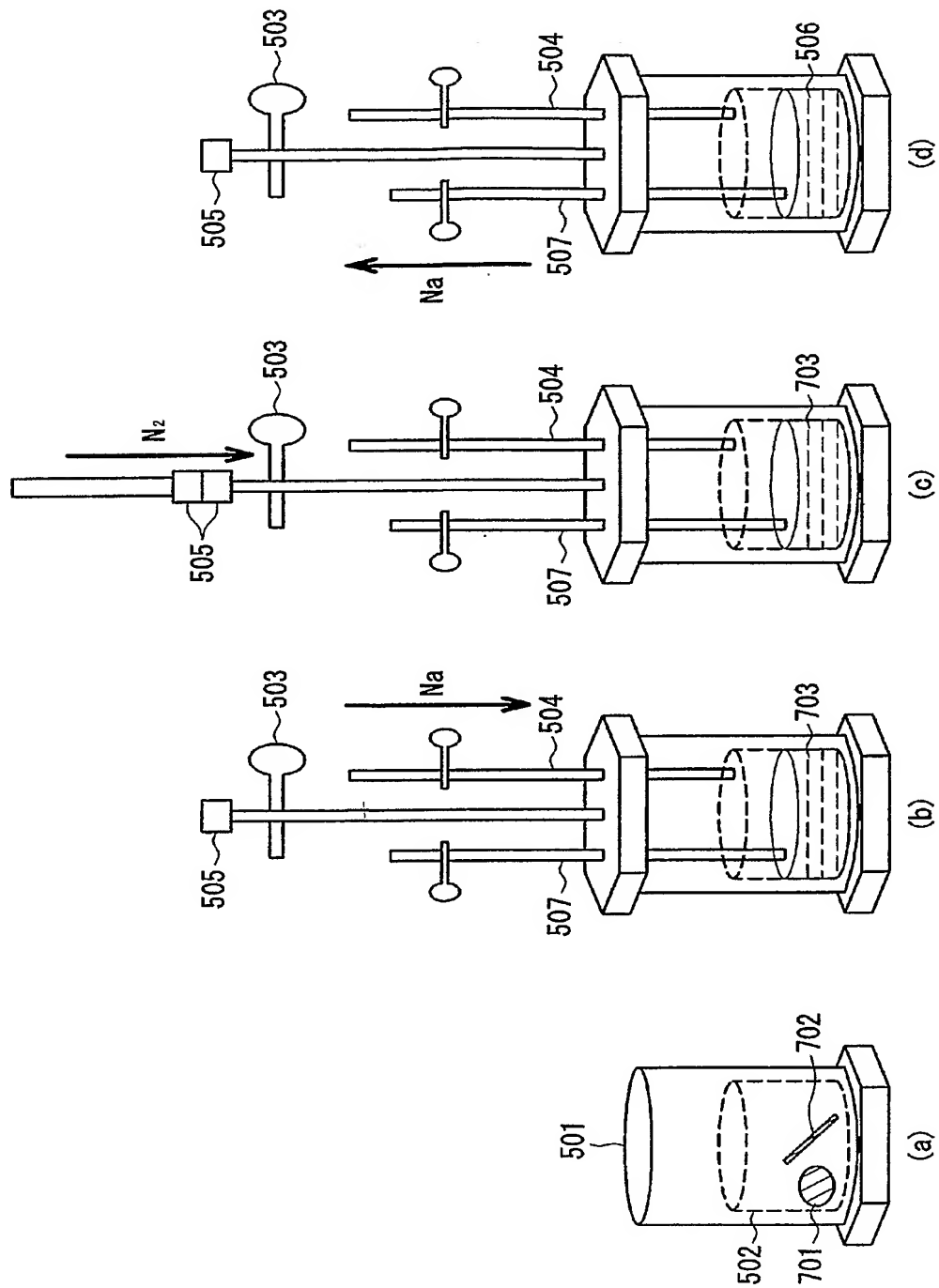
【図 5】



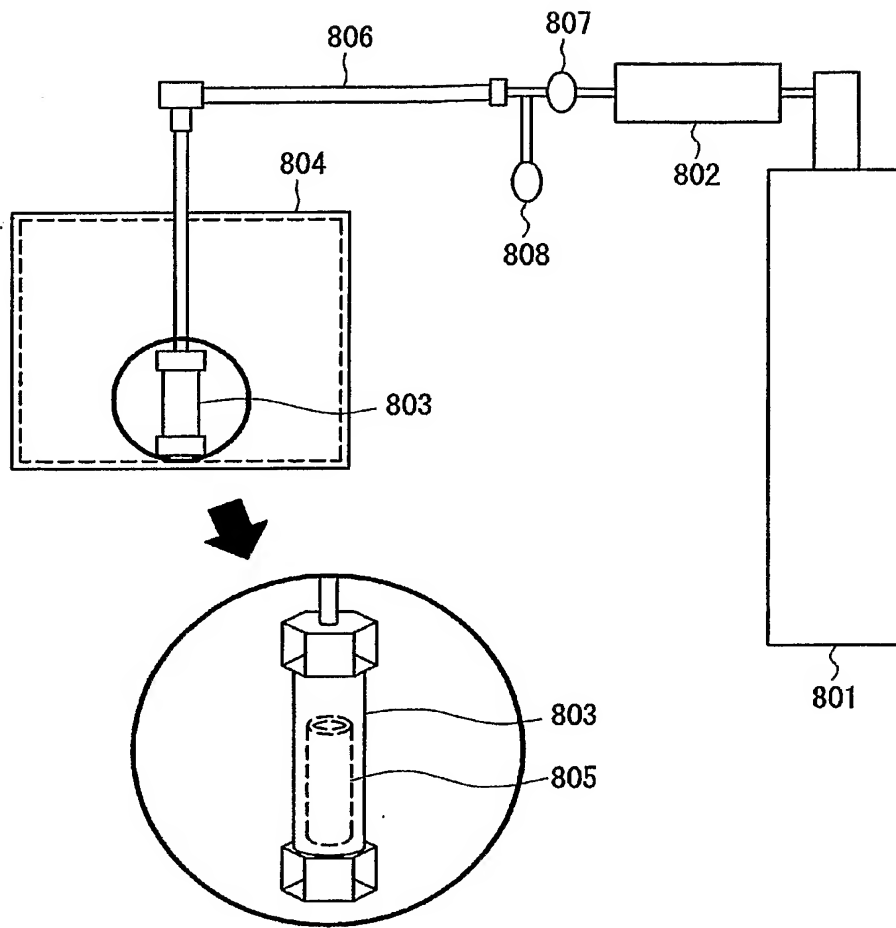
【図 6】



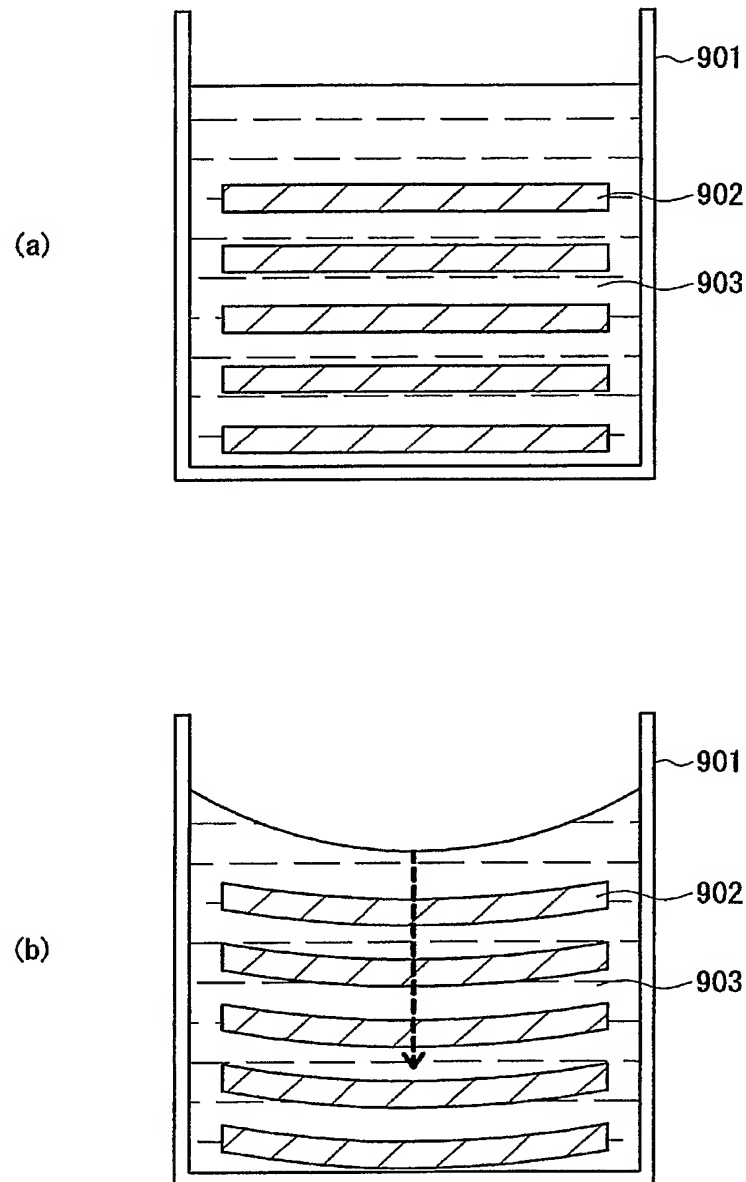
【図 7】



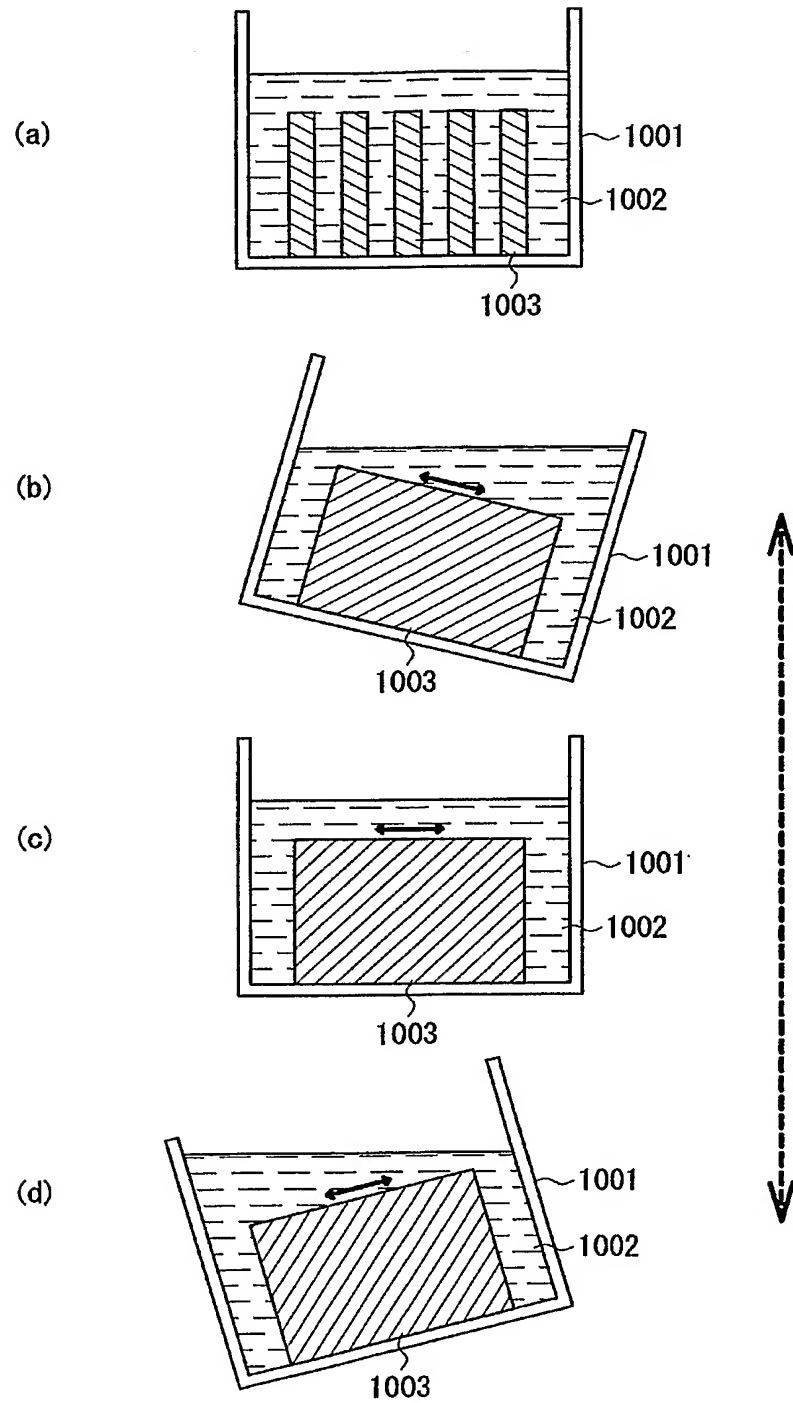
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成長レートを向上し、結晶均一性が高く大きな単結晶を短時間で育成できる化合物単結晶の製造方法、およびそれに用いる製造装置を提供する。

【解決手段】 密閉性耐圧耐熱容器と、その内部で前記容器を加熱する加熱装置とを有する単結晶製造装置を準備し、前記容器中に前記化合物単結晶の原料ガスおよびその他の原料を入れて加圧雰囲気下で密閉し、この容器を前記加熱装置内に収納し、前記加熱装置によって前記容器を加熱して前記その他の原料を液状にし、この状態で、少なくとも前記容器を揺動することにより前記原料液を攪拌しながら前記原料ガスと前記原料液とを反応させて単結晶を成長させる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 3 3 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 4 3 3 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 8 0 5 8 2 9 8]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 5 月 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府交野市私市 8 - 1 6 - 9
氏 名	森 勇介